

DERWENT-ACC-NO: 1992-392455

DERWENT-WEEK: 199248

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Deodorant textiles - contains copper on graft
polymerised part of fibre surface

PRIORITY-DATA: 1991JP-0076709 (March 15, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 04289274 A	October 14, 1992	N/A	006 D06M
014/16			

INT-CL (IPC): D06M011/00, D06M014/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04289274A

BASIC-ABSTRACT:

The deodorant textiles comprises contg. more than 100 ppm of Cu on a graft polymerised part of the surface of the fibre. The graft polymerisation layer on the fibre surface comprises copolymerised vinyl comonomer having carboxylic or sulphonic acid group. More than 0.05 wt.% of the graft layer is allowed to the wt. of the fibre. A vinyl monomer having carboxylic acid group is, e.g., (meth)acrylic acid, and maleic acid, their K, Na, and Cu salt may be used. A vinyl monomer having sulphonic acid group is, e.g., (meth)allyl sulphonic acid, styrene sulphonic acid, 2,2-acryl amide methyl propyl sulphonic acid, and K, Na and Cu salt. A vinyl monomer such as AN, (meth)acryl methylete, styrene, VAc, and vinylidene chloride may be used.

To improve film strength of the graft polymer layer, a diene such as tri Pr glycol diacrylate, or triene may be used for crosslinking. The fibre material may synthetic fibre, regenerated fibre or natural fibre.

USE/ADVANTAGE - Useful for bedding articles, interior articles and cloth

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

The deodorant textiles comprises contg. more than 100 ppm of Cu on a graft polymerised part of the surface of the fibre. The graft polymerisation layer on the fibre surface comprises copolymerised vinyl comonomer having carboxylic or sulphonic acid group. More than 0.05 wt.% of the graft layer is allowed to the wt. of the fibre. A vinyl monomer having carboxylic acid group is, e.g., (meth)acrylic acid, and maleic acid, their K, Na, and Cu salt may be used. A vinyl monomer having sulphonic acid group is, e.g., (meth)allyl sulphonic acid, styrene sulphonic acid, 2,2-acryl amide methyl propyl sulphonic acid, and K, Na and Cu salt. A vinyl monomer such as AN, (meth)acryl methylete, styrene, VAc, and vinylidene chloride may be used.

Derwent Accession Number - NRAN (1):

1992-392455

Title - TIX (1):

Deodorant textiles - contains copper on graft polymerised part of fibre surface

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-289274

(43) 公開日 平成4年(1992)10月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 14/16 11/00		7199-3B 7199-3B	D 0 6 M 14/16 11/04	J

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-76709

(22) 出願日 平成3年(1991)3月15日

(71) 出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 水上 義勝

大阪市都島区友浜町1丁目6番1-408

(72) 発明者 渡辺 和美

山口県防府市大字鈴屋1189-3

(72) 発明者 寺西 修二

山口県防府市鐘紡町6番6-104

(72) 発明者 田村 裕子

山口県防府市鋳物師町5-35

(54) 【発明の名称】 消臭繊維製品

(57) 【要約】

【構成】 繊維表面にグラフト重合した部分に銅を100ppm以上含有せしめたことを特徴とする繊維製品。

【目的】 本発明品の消臭繊維製品は、優れた消臭機能を持ち、かつ着色が殆どなく、消臭機能を具備した後も染色により自由に着色できる。また繊維素材によらず消臭機能を付与でき、繊維製品の形態によらず消臭機能を安価に付与できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維表面にグラフト重合した部分に銅を100ppm以上含有せしめたことを特徴とする繊維製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、消臭機能が求められる寝装品、インテリア品、衣料品等の繊維製品並びにその原料繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】繊維製品に消臭機能を付与する方法としては、アスコルビン酸と2価の鉄化合物による方法が特開昭61-296111号公報に記載されているが、この方法はアミン臭に吸着効果があり、メルカプタン臭には余り効果がない。

【0003】またフタロシアニン銅化合物を繊維に染色と同様にして加工処理する方法が特開昭62-6978号公報に記載されている。また硫化銅をアクリル繊維に加工処理する方法や、加水分解処理したアクリル繊維に銅を配位させる方法があるが、どの方法も繊維が緑色や、茶褐色に着色してしまうという重大な欠点があった。繊維製品はすべての製品がファッションによりカラフルに彩られるものである。緑色や茶褐色に着色した繊維に自由な染色はできない。

【0004】また、消臭剤として天然のツバキ科植物の成分を抽出した消臭成分が特開昭56-100060号公報に記載されている。この消臭成分を繊維製品に加工する方法がある。しかし、天然のツバキ科植物の抽出成分の消臭作用は包摂作用であり、匂い成分をこの抽出成分の中に取り込むが、上記の銅化合物の触媒作用に比べると消臭効果が劣る上に高価である欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた消臭機能を持ち、かつ着色が殆どなく、染色により自由に着色できる安価な消臭繊維製品並びにその原料繊維を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、繊維製品の消臭機能は繊維製品の表面にある銅イオンが触媒作用を発揮し、繊維内部の銅イオンは実質的に関与しないことに着目し、繊維製品の表面に銅イオンを安定して付着させる方法を研究し、本発明の完成に至った。

【0007】すなわち本発明の消臭繊維製品は、繊維表面にグラフト重合した部分に銅を100ppm以上含有せしめたことを特徴とする。

【0008】繊維製品の表面に銅イオンを付着するためには、銅化合物を樹脂コーティング加工する方法が最も容易で安価な方法であるが、樹脂層が厚くなり銅イオンの含有率の割には消臭効果が低いという問題点がある。また均一に樹脂に分散した状態でないと消臭効果が

効果的に発揮されないという問題があり、また樹脂加工により繊維製品の風合が硬くなり大きく変化するという問題がある。

【0009】繊維に均一に薄く樹脂層を付着する方法としてグラフト重合があり、本発明ではこのグラフト重合によりカルボン酸またはスルホン酸基を持つビニルモノマーを共重合した薄い樹脂層を繊維表面に形成する。これらのカルボン酸またはスルホン酸基は容易に銅塩を形成することができる。またカルボン酸またはスルホン酸基が銅塩になったビニルモノマーを共重合しても良い。またカルボン酸またはスルホン酸基がナトリウム塩になったビニルモノマーを共重合しても良い。上記のナトリウム塩モノマーのカルボン酸またはスルホン酸基のナトリウム塩は容易に銅塩を形成することができる。

【0010】ビニルモノマーのグラフト重合のラジカル形成する方法には電子線照射、放射線照射、ラジカル開始剤による方法がある。本発明はこれらの方法を全て使用できるが、電子線照射、放射線照射の方法は照射設備が高価であるため汎用性に欠ける。半面これらの方法は、容易に繊維自体にもラジカルが発生するため繊維とグラフト重合層がより強固に接着するという利点がある。

【0011】ラジカル開始剤にも例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ系開始剤や例えば過酸化ベンゾイル等の過酸化物の有機系開始剤と例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸化物の無機系の開始剤がある。過酸化物の開始剤は爆発する可能性があるため取扱いに特に配慮が必要であり余り好ましくない。取扱い安さと価格が安価である点で無機系の過硫酸化物を開始剤に使用することが好ましい。過硫酸化物を開始剤として使用する場合には、通常使用されるように還元剤の炭酸水素ナトリウムや炭酸ナトリウムを併用することが好ましい。この還元剤の使用量は、通常用いられる様に開始剤の約5倍量程度使用すれば良い。

【0012】開始剤の繊維への付着はモノマーと共に付着させても良いが、あらかじめ繊維に付着させておき、開始剤が繊維表面またはその近くにあるほうが好ましい。

【0013】本発明のグラフト重合層は、単分子層に近い程度まで薄くても消臭機能は発揮する。グラフト重合層は薄くても、銅の含有量が満たされていれば良い。例えば分子量135、5のアクリル酸銅塩のホモポリマーは銅の含有量が約47%であるから、アクリル酸銅塩のホモポリマーのグラフト重合層が銅を100ppm含有するためには、繊維重量に対してアクリル酸銅塩のホモポリマーは0.02重量%で良いが、ホモポリマーをグラフト重合することは困難であるため、実際には繊維重量に対して0.05重量%以上のグラフト重合層を形成

させる。グラフト重合層の被膜強度の点で繊維重量に対して0.1重量%以上のグラフト重合層を形成させることが好ましい。グラフト重合層が余り厚すぎると、繊維間の接着による風合変化や、染色の妨げになり好ましくない。また必要以上にグラフト重合層が厚くても消臭機能の向上がなく、加工コストが高くなるだけで好ましくない。

【0014】グラフト重合層の被膜強度は、繊維自体との反応性、または親和性にも左右されるので繊維と親和性の強いモノマーを選択すると良い。またグラフト重合層の分子量が高くなるほど被膜強度は強くなるが、分子量を高くするため開始剤量を少なくして分子量を高くすると反応時間を長くする必要があり、実用上は反応時間も併せ配慮すべきである。

【0015】本発明のグラフト重合に用いる主たるモノマーは、銅を含有するかまたは銅と反応するモノマーである。即ち、カルボン酸またはスルホン酸基を持つビニルモノマーとその塩である。共重合に用いるコモノマーは一般的なビニルモノマーで良い。カルボン酸基を持つビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸等が使用できる。またこれらのカリウム塩、ナトリウム塩、並びに銅塩等も使用できる。スルホン酸基を持つビニルコモノマーとしては、例えばアリルスルホン酸（以下「AS」と略記する。）、メタアリルスルホン酸（以下「MAS」と略記する。）、スチレンスルホン酸、2,2-アクリルアミドメチルプロピルスルホン酸（以下「AMS」と略記する。）等がある。またこれらのカリウム塩、ナトリウム塩、並びに銅塩等も使用できる。

【0016】一般的なビニルモノマーとしては例えばアクリロニトリル、メチルアクリロニトリル、アクリルメチレート、アクリルエチレート、アクリルブチレート、メタアクリルメチレート、メタアクリルエチレート、メタアクリルブチレート、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等が使用できる。またグラフト重合層の被膜強度を向上するためには、例えばトリプロピレングリコールジアクリレート（以下「TGA」と略記する。）のようなジエンや、例えば2-プロペノイックアシド（2-エチル2-（（2-（（1-オキソ-2-プロペニル）オキシ）プロポキシ）メチル）-1,3-プロパンチール）ビス（オキシ（1-メチル-2,1-エタンチール））エーテル（以下「TTA」と略記する。）のようなトリエンを使用し架橋することもできる。

【0017】銅を含有するかまたは反応するモノマーと一般的なビニルモノマーの共重合比率は、銅を含有するかまたは反応するモノマーの比率が高いほど消臭機能としては好ましい。しかし、重合収率やグラフト重合層の被膜強度と併せ適宜選択すべきである。特にスルホン酸基を持つビニルコモノマー、例えばアリルスルホン酸、メタアクリル酸、スチレンスルホン酸、2,2-

アクリルアミドメチルプロピルスルホン酸等、またこれらのナトリウム塩、並びに銅塩を銅を含有するかまたは反応するモノマーとして使用する際には、ホモポリマーでなく、一般的なビニルモノマーと共重合をする方が重合収率が良い。少なくとも一般的なビニルモノマーを5重量%以上共重合することが好ましい。

【0018】またグラフト重合する際に溶媒で希釈したモノマーを繊維に付着し、重合しても良いが、一般的にグラフト重合収率が低下する。しかし、繊維重量に対しグラフト重合層の重量が本発明では低いためモノマーのみでは均一にモノマーを繊維に付着することが実際上は困難な場合が多い。繊維に均一にモノマーを付着するために溶媒で希釈することが多いが、希釈する際は溶媒による重合への影響を考慮し重合反応条件の微調整や脱液時に開始剤が減少しないように配慮すべきである。

【0019】例えば親水性の開始剤の場合はモノマーを親油性の溶剤で希釈し、繊維表面から開始剤が減少しないように配慮すると良い。

【0020】モノマーを繊維に付着させる方法は一般に用いられる浸漬法で良い。スプレー法では斑付きになりやすいので、できる限り浸漬法を用いるべきである。過剰に付着した液の脱液は一般に用いられるマングル絞り、または遠心脱水機で良い。

【0021】グラフト重合する際は空気中の酸素が禁止剤として作用するので窒素シールをしたほうが良い。

【0022】本発明に使用する繊維素材は特に限定はしない。グラフト重合の際にモノマーまたは希釈溶剤を適宜選定すれば合成繊維、例えばナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ビニロン等、また、再生繊維、例えばレーヨン、アセテート等が使用できる。また天然繊維、例えばコットン、ラミー、リネン、ウール、シルク等も使用できる。

【0023】本発明の消臭加工では、加工する繊維製品の形態を特に限定はしない。即ち、繊維製品がトウや綿でも、紡績糸でも、フィラメントでも、布帛でも、立毛製品でも、セーター等の製品でも加工時に溶剤やモノマーに侵されたり、熱で寸法変形する等の支障がない限りの段階でも加工できる。

【0024】繊維製品の消臭性の評価は、試料1g rを入れた100mlの試料瓶にエチルメルカプタンを300ppm入れ、30分間、60分間経過後の試料ヘッド中のエチルメルカプタンをガスクロマトグラフィーで測定し減量から求めた。

【0025】また繊維製品中の銅の定量は、島津-グリーン固体試料原子吸光測定システムSM-30にて測定した。グラフト重合部分の銅の含有量は、加工繊維全体の銅の測定値と未処理の繊維の銅の測定値との差から求めた。測定に供した未処理の繊維の中で銅と反応するかまたは吸着するものは、予め銅で反応または吸着させたものについて測定し、繊維内部の銅の含有量として差引

いた。

【0026】

【本発明の効果】本発明品の消臭繊維製品は、優れた消臭機能を持ち、かつ着色が殆どなく、消臭機能を具備した後も染色により自由に着色できる。また繊維素材の如何によらず消臭機能を付与でき、繊維製品の形態によらず消臭機能を安価に付与できる。

【0027】

【実施例】以下詳細は実施例にて説明する。実施例中特に断らないかぎり「％」は「重量％」とする。

【0028】実施例1

コットンの20/2番手、レギュラーアクリルの2/34番手、ナイロンフィラメントのブライト70/24Dの5本引き揃えの生地糸3種をそれぞれ16ゲージの丸編機にて編み立てた編地を定法により精練、乾燥、脱脂し試料布とした。過硫酸カリウム1％水溶液にこれらの編地を浸漬し、遠心脱水機で付着量が3.5％に脱水後、50℃で2時間熱風乾燥した。次ぎに表1に示すモノマー組成の液に浸漬後、遠心脱液し、液の付着量が3.2％の試料布をオートクレープに入れ、窒素置換後80℃で2時間グラフト重合した。次ぎに60℃で10分間水洗*

*後、1％の硫酸銅水溶液中95℃で10分間反応させた後、再度水洗し乾燥した。

【0029】処理後の編地は加工前と加工後の白度は変わらなかった。グラフト重合した3種の編地の消臭性と銅の含有量を測定し、表2、表3、表4に示した。

【0030】実施例2

レギュラーアクリルブライト3d51mmの綿に、実施例1と同様にして、表1No. 2～4の条件で加工した綿を作成した。そして消臭性と銅の含有量を測定し、結果を表5に示した。

【0031】実施例3

実施例1で作成した表1No. 2～4の条件で加工したレギュラーアクリルの編地をカチオン染料（マラカイトグリーン）owf1％、酢酸でpH3.5に調整し、緩染剤を加えた染色液中に入れ、浴比1対50、95℃で定法に従い染色した結果、消臭未加工品と大差ない染色性を示した。次ぎに消臭性と銅の含有量を測定し、その結果を表6に示した。

【0032】

【表1】

グラフト重合条件

モノマーの種類	条 件 No. 1	条 件 No. 2	条 件 No. 3	条 件 No. 4
AMS (%)	7.0	3.5	0.35	0.15
TTA (%)	0.7	1.0	0.35	0.15
溶剤 (アセトン) (%)	92.3	95.5	99.3	99.7

【0033】

【表2】

消臭試験および銅含量測定結果

(アクリル2/34番手編地)

試験No.	グラフト 重合条件 No.	消臭率 30分後 (%)	消臭率 60分後 (%)	銅含有率 (ppm)	備 考
試験No. 1	1	100	—	2590	本発明
試験No. 2	2	100	—	1250	本発明
試験No. 3	3	99	100	225	本発明
試験No. 4	4	37	65	78	参考例

【0034】

【表3】

消臭試験および銅含量測定結果
(コットン20/2番手編地)

試験No.	グラフト 重合条件 No.	消臭率 30分後 (%)	消臭率 60分後 (%)	銅含有率 (ppm)	備 考
試験No. 5	2	100	—	1038	本発明
試験No. 6	3	96	100	186	本発明
試験No. 7	4	37	58	67	参考例

【0035】

【表4】

消臭試験および銅含量測定結果
(ナイロンBR70/24D編地)

試験No.	グラフト 重合条件 No.	消臭率 30分後 (%)	消臭率 60分後 (%)	銅含有率 (ppm)	備 考
試験No. 8	2	100	—	1186	本発明
試験No. 9	3	98	100	219	本発明
試験No. 10	4	36	62	71	参考例

【0036】

【表5】

消臭試験および銅含量測定結果
(アクリルBR2d51mm綿)

試験No.	グラフト 重合条件 No.	消臭率 30分後 (%)	消臭率 60分後 (%)	銅含有率 (ppm)	備 考
試験No. 11	2	100	—	1351	本発明
試験No. 12	3	100	—	256	本発明
試験No. 13	4	43	69	89	参考例

【0037】

【表6】

消臭試験および銅含量測定結果
(アクリル2/34番手染色編地)

試験No.	グラフト 重合条件 No.	消臭率 30分後 (%)	消臭率 60分後 (%)	銅含有率 (ppm)	備 考
試験No. 11	2	100	—	1128	本発明
試験No. 12	3	97	100	201	本発明
試験No. 13	4	33	59	69	参考例